

## Clinoptiloliteの吸着能(Ⅱ)

## 気固クロマトグラフの固定相とした場合の酸素、窒素およびアルゴン等の分離性

鈴木 文 男・高 橋 直 通

工学部 高分子化学科

## Ⅰ 緒 言

わが国において近年各地で産出しているゼオライト類の選択的吸着分離性は、その細孔分布に不均一性が予想されることから、あまり期待されていない<sup>1)</sup>。事実、Barrer<sup>2)</sup>は合成ゼオライトを用いて、ゼオライト類の吸着分離性について詳細な検討を行った結果、その特性は脱水時に形成される均一な細孔による機械的な分子ふるい作用によるものであると述べている。

しかし著者らが米沢市板谷産のゼオライトである Potassium clinoptilolite の吸着能をガスクロマトグラフィーによって検討を試みたところ、常温で酸素と窒素の分離が可能であることを見出した。この様な特性は合成ゼオライトのモレキュラー・シーブ(以下 M.S. と略記する) 5 A 型と 13 X 型, その他活性炭(製法, 活性化によって異なる)について認められている程度である<sup>3)</sup>。この特性を天然に産出するゼオライトが持っていることは吸着剤としての利用(ガスクロマトグラフの固定相としての利用も含めて)のほかにゼオライト類の吸着機構を考えるうえにも非常に興味あることと思われる。本報では天然産の clinoptilolite による酸素と窒素の分離性を M.S. 5 A と比較し、また酸素とアルゴンの分離についても興味ある結果を得たのであわせて報告する。

## Ⅱ 試料ならびに実験方法

気固クロマトグラフの固定相として用いたゼオライトは米沢市板谷地方に産出するプチロン系ゼオライトで、湊<sup>4)</sup>によって Potassium Clinoptilolite と命名されているものである。その吸着性については前報<sup>5)</sup>に報告した。

30~60 メッシュに粒度を調整したゼオライトを水で洗浄して微粉末を取り除いてから

第 1 表

装 置	島津製作所製 GC-1A
キャリアーガス	ヘリウム
ブリッジ電流	150mA
カ ラ ム	0.6cmφ×75cm ステンレス管
固定相の重量	15.5~17.0g
注 入 気 体 量	純物質の場合 0.3ml 混合物の場合は純物質に換算して 0.2~0.7ml いづれも注射器で注入

加熱脱水した。加熱脱水処理は真空中で各温度  $\pm 2^\circ\text{C}$  のもとに 5 時間行い、冷却後乾燥空気をいれて大気圧にもどし、バイブレーターを用いて手早くカラムに充填した。ガスクロマトグラフィーの実験においては、装置にカラムを取りつけたのちあらかじめ最高使用温度より  $20^\circ\text{C}$  高い温度で 3 時間キャリアガスを流通してから試料を注入した。

なお、ガスクロマトグラフィーの条件は特別の場合を除いて第 1 表のとおりとした。

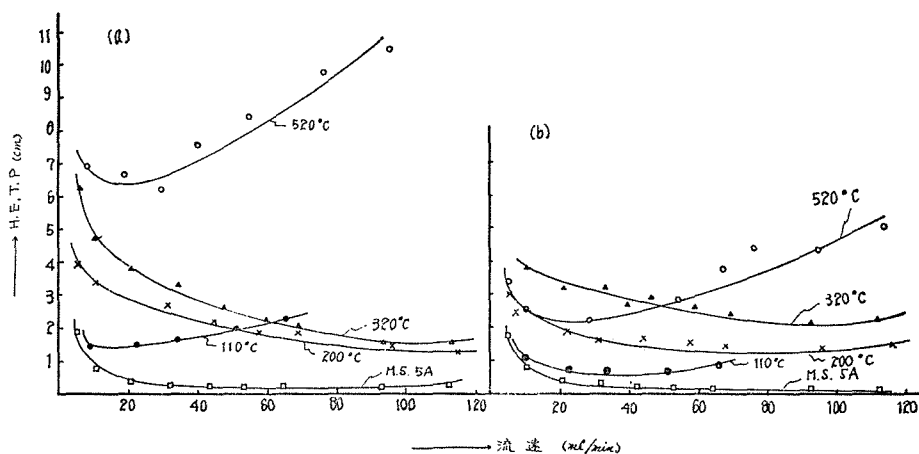
比較の為に用いた M.S. 5 A は、文献に従って、 $350^\circ\text{C}$  で 5 時間真空中で加熱脱水してから用いた。

### III 実験結果ならびに考察

#### III-1. 酸素および窒素の分離性におよぼすキャリアガス流速の影響

30~60 メッシュのゼオライトを真空中で  $110^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 、 $320^\circ\text{C}$  ならびに  $520^\circ\text{C}$  の各温度でそれぞれ 5 時間加熱脱水処理を行った。実験方法ならびに条件は II に示した通りでありこの場合のカラム温度は  $30 \pm 0.3^\circ\text{C}$  とした。これらの加熱脱水処理条件の異なる clinoptilolite のカラム効率を求め M.S. 5 A との比較を行った。

カラム効率の評価は各々のクロマトグラムの H.E.T.P. を算出し、キャリアガスの流速に対してプロットして第 1 図に示した。又酸素および窒素の両ピークの分解度の流速による変化を第 2 図に示した。



第 1 図 キャリア流速と H.E.T.P. との関係 ②窒素 ①酸素 (カラム温度  $30^\circ\text{C}$ )  
図中の数字は処理温度を示す。

H.E.T.P. の算出は次式に従った。

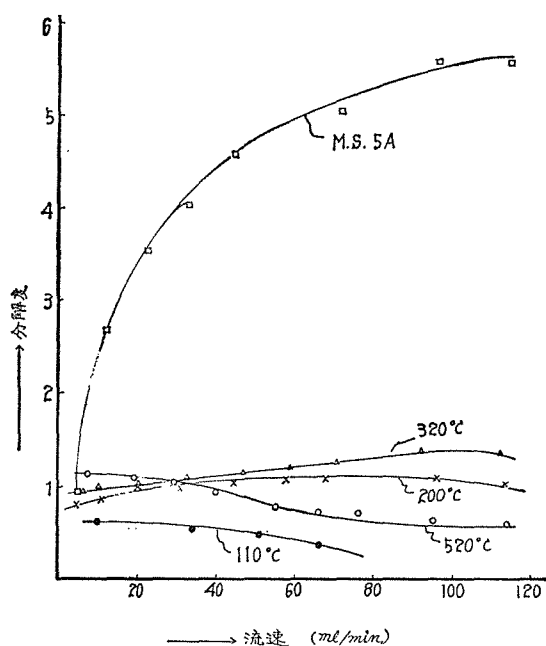
$$\text{H.E.T.P.} = \frac{L}{n} = \frac{L}{16} \cdot \left( \frac{W}{t_R} \right) \quad (1)$$

ただし  $n$  . 理論段数

$t_R$  . 各成分の保持時間

$W$  . 各成分のピーク幅

$L$  . カラムの長さ



第2図 キャリアー流速と分解度との関係(カラム温度 30°C)  
図中の数字は処理温度を示す。

又分解度(R)の算出は Phillips の方法<sup>6)</sup> によった。

$$R = 2 \times \frac{t_{R1} - t_{R2}}{W_1 + W_2} \quad (2)$$

$t_{R1}$ ,  $t_{R2}$  ; 第1および第2成分の保持時間

$W_1$ ,  $W_2$  ; 第1および第2成分のピーク幅

熱処理温度の異なる clinoptilolite 固定相の H.E.T.P. および分解度(第1図の最小値および第2図の最大値)を第2表に示した。なお、表中の比表面積、残存水分率の数値は前報<sup>5)</sup> から採用した。

第2表

熱処理温度 (°C)	残存水分率 (%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /gr)	H.E.T.P. (cm)		分解度	保持容量 (ml)	
			N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
110	8	100	1.5	0.5	0.6	55	43
200	3	180	1.7	1.5	1.1	105	55
320	0.5	260	2.0	2.0	1.3	155	65
520	0	180	6.5	2.0	1.1	250	80
M.S.5A	0	560 <sup>**</sup>	0.2	0.1	5.5	200	66

\* 前報 5) より引用      \*\* 文献 15) より引用

第2表から H.E.T.P. は酸素、窒素ともに残存水分率の増加とともに減少し、比表面積の

減少とともに減少している。たゞ、520°C処理の場合、比表面積は200°C処理の場合と同じ程度に減少しているにもかかわらず H.E.T.P. は窒素において著しく高い値を示している。この事実は、前報における比表面積の減少、水分の吸、脱着の不可逆性などとともに520°C程度の高温の熱処理によって clinoptilolite の内部表面に変化があったためと考えられる。しかし酸素においてはこのような異常性が認められない。

第1図(a), (b)から320°C以下で処理した場合にはM.S.5Aと同様に30~120 ml/min程度の高流速域においてはH.E.T.P.はキャリアー流速にはあまり影響されずに一定値を示しており、特に前報<sup>5)</sup>に示した様に、同一機構で脱水されと考えられる320°Cと200°C処理の場合にはH.E.T.P.曲線の形状も似ている。しかし520°C処理の場合には、酸素、窒素ともに高流速側においてH.E.T.P.が上昇しているが、これは van Deemterらの物質移動の抵抗が大きくなるためであろう。

キャリアー流速と分解度の関係を第2図に示した。またその最大値を第2表に示した。clinoptilolite においてはキャリアー流速による分解度の変化は小さく、処理温度による影響も小さい。110°C処理の場合には分解度がとくに低く、30°Cで空気を注入した場合、70 ml/min 以上の流速になるとピークは一つになり、分離しない。110°C 以上に処理した場合には分解度がやゝ大きくなり、320°C 処理の場合最大値( $R=1.3$ )を示す。M.S.5A は低流速において大きく変化しているが、これは物質移動の抵抗が小さく、分子拡散が相対的に大きく(10~20倍)なるので、H.E.T.P.が増加し、分解度はH.E.T.P.の平方根の逆数に比例するために減少するものと思われる。

保持容量と処理温度の関係において、酸素の場合にはほとんど変化が見られないが窒素の場合には保持容量が処理温度によって著しく変化している。320°C 処理と520°C 処理の場合をくらべてみると、保持容量が155mlから255mlに増大している。

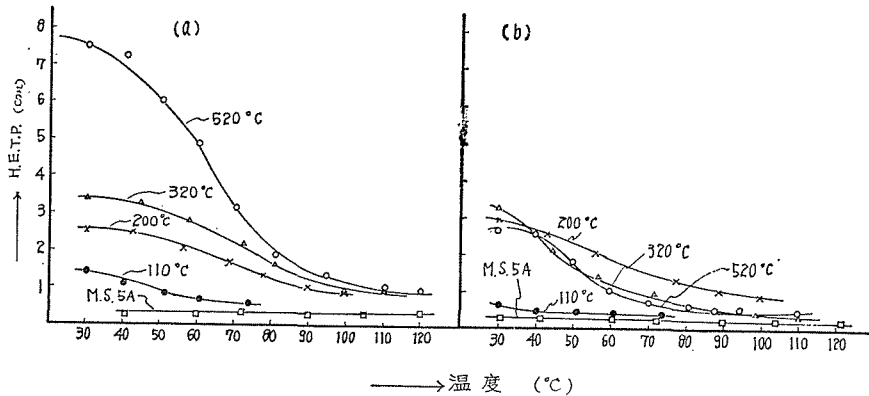
以上の結果を clinoptilolite と M.S.5A について比べてみると clinoptilolite はM.S.5A に比べてカラム効率が悪く、分解度は5分の1に相当する。しかし相対分離度は M.S.5A とほぼ等しい値を示している。520°C 処理のものは約1.1, 320°C 処理のものは0.9, M.S.5A は1.0である。又酸素と窒素についてみると窒素の吸着が特異なもので内部拡散の抵抗ばかりでなく酸素と窒素の吸着状態が異なるためと考えられる。

### Ⅲ-2. 酸素および窒素の分離性におよぶカラム温度の影響

Barrer らの M.S. の均一な細孔による機械的な分子ふるい作用説に対して、高木は<sup>7)</sup>いろいろなガスの M.S.5A および 4A 上への吸着熱を測定することによって、M.S. の吸着分離特性はすべて成分ガスの吸着熱の差によるもので、特殊な拡散機構によるものではないと述べている。よって吸着機構およびピークの分離の限界を知るためにはピークの温度による影響を調べることが必要であろう。

キャリアー流速を35.5 ml/min(30°Cにおいて保持容量が安定していて、H.E.T.P.が最小値に近い)とし、他の条件は第1表に示した条件と同じにして、カラム温度をかえて実験を行った。酸素および窒素について H.E.T.P. とカラム温度の関係を第3図に、カラム温度と分離度の関係を第4図に示した。

酸素の場合、カラム温度による H.E.T.P. の変化は第3図(b)に見られるように、110°C 処理の場合(酸素および窒素がほとんど分離されていない)を除いて似たような傾向を示し、いずれの場合も温度の上昇につれて H.E.T.P. は低くなり80°C以上で一定になるこ



第3図 カラム温度とH.E.T.P.との関係 (a)窒素 (b)酸素(キャリアー流速 35.5 ml/min)  
図中の数字は処理温度を示す。

とがわかった。又窒素の場合も同様な傾向がみられるが一定値を示す温度が酸素の場合よりも約10°C 高い 90°C 以上で、特に 520°C 処理のものについては温度勾配が大きい。M.S.5A は酸素、窒素のいずれの場合にも H.E.T.P. はこの温度範囲内においては一定で、移動相はほぼ理想的クロマトグラフィーとして平衡を保ちつつカラム出口に到達するものと思われる。van Deemter らの式

$$\text{H.E.T.P.} = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (3)$$

において、A は渦流拡散に関する項で温度には無関係、B、C はそれぞれ分子拡散および物質移動に関する項で両項とも温度に関係する。実験条件としてB項が小さくなる流速範囲 (35.5 ml/min = 1.8 cm/sec.) を選んでおり、B は絶対温度に一次の関係にあるので、B の温度変化は小さく、又 clinoptilolite の場合も M.S.5A の場合も A、B 共に殆んど等しいものと考えられる。したがって H.E.T.P. の温度変化の差は第3項Cによって大きく影響されるものと思われる。M.S.5A の場合はⅢ-1 に述べた様に物質移動の抵抗が小さく、その温度変化は clinoptilolite に比べて当然小さいものと思われる。両固定相の H.E.T.P. の温度変化の差はこのC項の差によるものと考えられる。

又 clinoptilolite の場合、分解度はカラム温度によってあまり変化しないが、M.S.5A の場合は測定温度の上昇と共に急激に小さくなっている。

通常ガスクロマトグラフのピークの保持容量の温度変化は(4)式であらわされている。

$$\ln \alpha = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad (4)$$

ただし、

$$\alpha = -\frac{V_R \times 273}{TW} \quad (5)$$

$\Delta H$ ; 吸着熱

$T$ ; 絶対温度

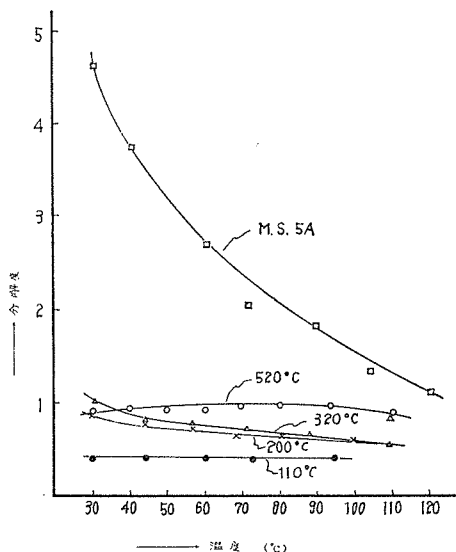
$V_R$ ; 補正された保持容量

$W$ ; 固定相重量

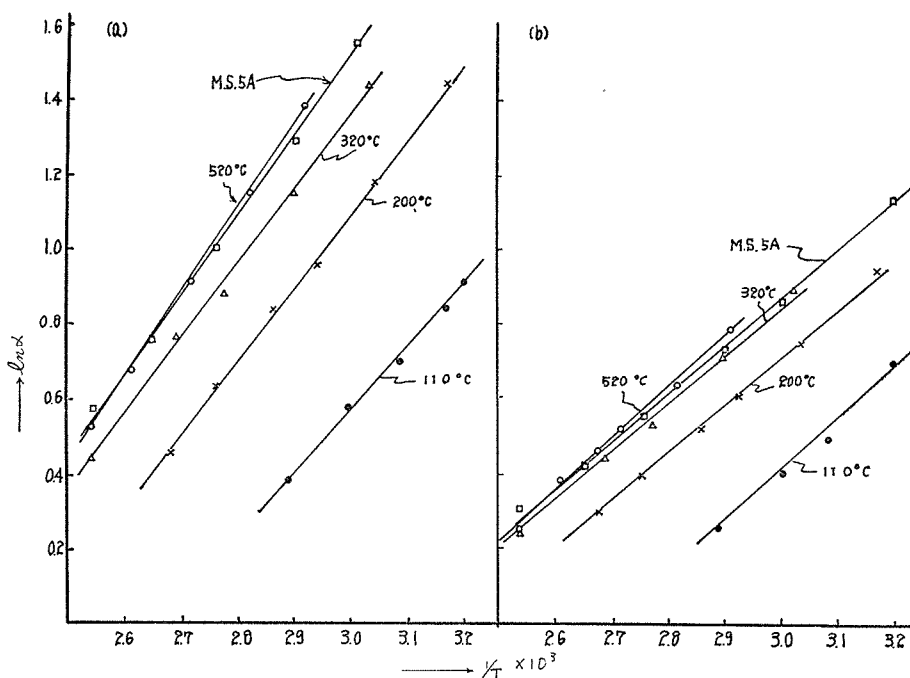
(4), (5)両式に実験値を代入して,  $\ln \alpha$  と  $1/T$  をプロットし, 第5図に示した。

Ⅲ-1にのべたように clinoptilolite の場合は温度と共に H.E.T.P. が変化するので, 第5図には温度によって H.E.T.P. があまり変化しない比較的高温側の数点をとった。これより低温では直線からややはずれるものもある。これらの勾配から求めた吸着熱および酸素と窒素の直線の交点の温度を第3表に示した。

酸素および窒素の蒸発潜熱はそれぞれ 1.63 kcal/mol および 1.34 kcal/mol であるから<sup>15)</sup>, その比は  $N_2/O_2 = 0.82$  になる。しかるに吸着熱の比は第3表の数値から求めると約



第4図 カラム温度と分解度との関係  
(キャリアー流速 35.5 ml/min)  
図中の数字は処理温度を示す。



第5図  $\ln \alpha \sim 1/T$ 線図 (a)窒素 (b)酸素 (キャリアー流速 35.5 ml/min)  
図中の数字は処理温度を示す。

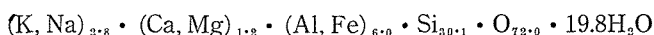
第3表

熱処理 温度 (°C)	吸 着 熱 (Kcal/mol)		N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ピークの 交点温度 (°C)
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
110	3.5	2.4	104
200	4.0	2.4	130
320	4.0	2.4	163
520	4.9	2.9	177
M.S.5A	45	26	198

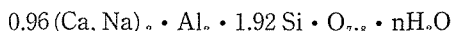
1.6になり、窒素の吸着熱が非常に大きいことを示している。Barrer<sup>13)</sup> はゼオライトによる Ar-O<sub>2</sub> 系および Ar-N<sub>2</sub> 系の混合吸着を検討し、前者の系は Langmuir 吸着で説明できるのに対して、後者の系については、Langmuir 吸着式に従わないことから、窒素の吸着の異常性を認めている。

clinoptilolite をガスクロマトグラフの固定相として用いた場合、合成ゼオライトと同様に常温において酸素と窒素の分離が可能であるが、両者の分子式を示すと、

clinoptilolite については<sup>5)</sup>、



M.S. 5A については



であらわされ、大部異なっている。したがってその結晶構造も異なっていると考えられるが得られた酸素および窒素の両ゼオライトに対する吸着熱が非常に似た値を示すことは興味あることである。したがって酸素と窒素の分離は両分子の吸着熱の差によるものと考えられる。

第5図 (a), (b) の両直線群の交点に相当する温度(第3表)は、吸着熱が温度によって変らない場合、酸素と窒素のピークが完全にかさなる温度を意味しているが、交点温度は clinoptilolite の処理温度が高くなるにつれて高温側に移動することがわかった。

これまで clinoptilolite の特性としてガスクロマトグラフィーにおける酸素と窒素の分離性についてのべて来たが、静的な条件での分離性を考察するためには両者のピークから吸着分離係数を求めなければならない。

吸着分離係数  $S$  は(6)式で定義される。

$$S = \frac{[N_2]_A/[N_2]_G}{[O_2]_A/[O_2]_G} \quad (6)$$

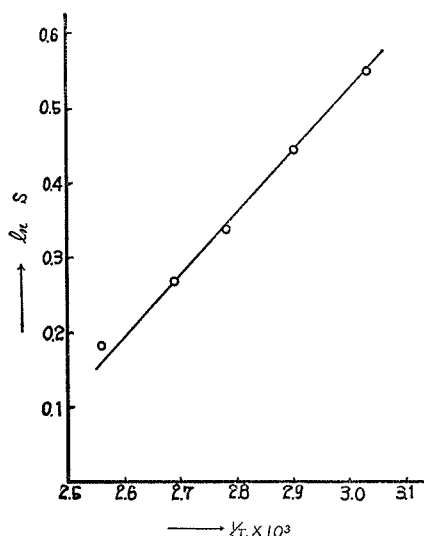
ただし  $[ ]_A$ ,  $[ ]_G$  はそれぞれの成分の固相および気相濃度を示す。

理想的クロマトグラフィーの場合も非理想的クロマトグラフィーの場合もその保持時間は次のようにあらわされている。

$$t_R^N = (1 + K^N - \frac{V_S}{V_G}) t_{RO} \quad (7)$$

$$t_R^O = (1 + K^O - \frac{V_S}{V_G}) t_{RO} \quad (8)$$

ただし  $t_R^N$ ,  $t_R^O$  : 窒素および酸素の保持時間

第6図  $\ln S \sim 1/T$  線図

$V_s, V_g$ ; 固相および気相容積

$t_{RO}$ ; キャリヤーガスの保持時間

$K^N = [N_2]_A/[N_2]_G, K^O = [O_2]_A/[O_2]_G$

(7)と(8)の両式の比をとれば

$$\frac{t_R^N}{t_R^O} = \frac{(1 + K^N \frac{V_s}{V_g})}{(1 + K^O \frac{V_s}{V_g})} \quad (9)$$

比表面積の大きい吸着剤を固定相とした場合には  $K \cdot V_s/V_g \gg 1$  と考えられるので

$$S = \frac{t_R^N}{t_R^O} \doteq \frac{K^N}{K^O} = \frac{[N_2]_A/[N_2]_G}{[O_2]_A/[O_2]_G} \quad (10)$$

となり、吸着分離係数は、それぞれの成分の保持時間の比として簡単に求めることができる。一般に分離係数は絶対温度と指数関数の関係にあることが知られている。320°C 処理のものについて(10)式から  $S$  を求め、 $\ln S$  と  $1/T$  をプロットすると第6図に示したように直線関係がえ

られた。

これより吸着分離係数の温度に対する実験式として(11)式を得た

$$S = 0.15 \exp(1.6 \times 10^3/RT) \quad (11)$$

(11)式の  $1.6 \times 10^3$  は第3表における酸素と窒素の吸着熱の差に相当する。Pre-exponential が小さいにもかかわらず吸着熱の差が大きいために、かなりの高温まで  $S > 1$  になり、クロマトグラフィーにおける両成分の分離が高温まで可能になる。

### III-3. その他 2, 3 の永久気体の分離性

320°C で処理した clinoptilolite を固定相としカラム温度 30°C, キャリヤー流速 70ml/min 以下で空気を試料として注入するとき第7図(a)に示したように酸素のピークの始まる直前に小さなピークが認められる。520°C で処理したものを固定相とした場合には、第7図(b)に見られるように、あきらかに酸素のピークから分離して独立したピークがはっきり認められた。

一般に気固クロマトグラフィーにおいてキャリヤーガス中に不純物があると試料を注入した時にピークの数が増加してあらわれることが知られている。<sup>8)</sup> 又第7図(b)にみられるピークは空気中の第3成分としてのアルゴンのピークと想像されたが、気固クロマトグラフィーによるアルゴンと酸素、窒素との常温附近における分離例は見あたらない。これを確かめるために純アルゴンを空気に混合して注入したところ第7図(c)に示したようにあきらかにそのピークが認められた。この事実から clinoptilolite を固定相に用いるとき、常温においてアルゴン、酸素および窒素が分離できることが明らかになった。従来アルゴン酸素および窒素の分離について、Vizard ら<sup>9)</sup> は 15m という通常の気固クロマトグラフィーとしては異常に長いカラムを用いて分離しているが(固定相; M.S.5A, カラム温度 18°C) 窒素の溶出が終るまでに47分間を要するので、分析所要時間が長くなる。又 Lard ら<sup>10)</sup> は 25°C で酸素と窒素の分離定量をしてから、ついで -78°C で酸素とアルゴンの分離を行っ



ている（固定相；M.S. 5A，カラムの長さ；2m）。しかし，M.S. 4A および 13X では，この3成分の分離は出来なかったと述べている。

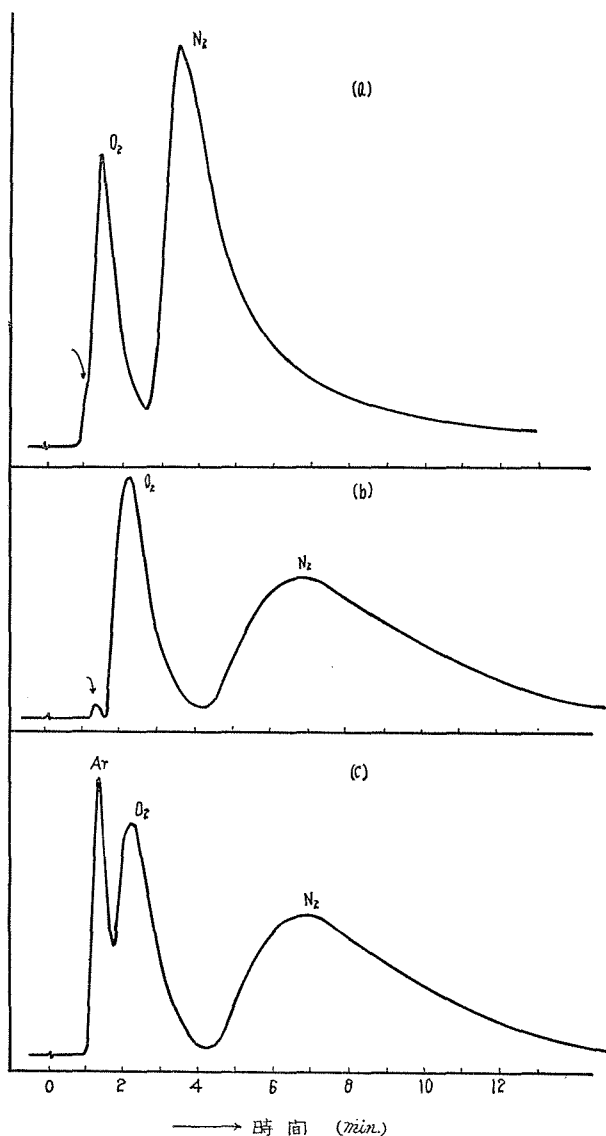
これらに対して著者らの実験では，clinoptilolite の場合カラムの長さ 0.75m，カラム温度 30°C においてあきらかに分離されているから，その分離吸着能は非常に優れたものと考えられる。たゞ，これら3成分の分離について分解度などの一定の基準のもとに比較したものではないから正確なものとはいえない。又Ⅲ-1にのべたように窒素に関する理論段数が極端に低く，テーリングするためにその感度は低い。

工業的に M.S. を用いてアルゴン中の不純物の除去を行なったという報告<sup>11)</sup>があるので，clinoptilolite についても今後さらに検討する予定である。

次に二酸化炭素について実験を行った。通常二酸化炭素はM.Sによって強く分極されて不可逆的に吸着されてしまいガスクロマトグラフィーにおいては溶出しない。又その不可逆性のために再生不能となり高価な吸着剤の寿命をそこねることが知られている。

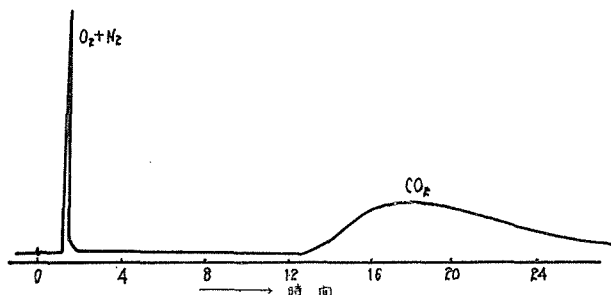
著者らの用いた clinoptilolite の場合は前報にも簡単にのべたが，第8図に示すように，180°C の高温においてはであるが，かなりテーリングしながらも溶出して来る。

この場合固定相は320°C処理のものを用いたが，このカラム温度では酸素と窒素のピークは重なるので，3成分の分離は出来ない。酸素と窒素が分離する90°C程度にカラム温度をさげると二酸化炭素のピークはテーリングがはげしくピーク幅が広くなり，また，吸



第7図 クロマトグラム

- (a) 320°Cで加熱処理した固定相による（試料：空気）
- (b) 520°Cで加熱処理した固定相による（試料：空気）
- (c) 520°Cで加熱処理した固定相による（試料：空気，アルゴン）  
（カラム温度 30°C，キャリアー流速 40 ml/min.）



第8図 二酸化炭素のクロマトグラム (カラム温度180°C)

用いて -78°C から 100°C までカラム自体に電流を通して急激に加熱する方法) 等が報告されているが、いづれも実験条件が複雑である。clinoptilolite を固定相に用いれば酸素、窒素の分離が可能なら、二酸化炭素も溶出するので実験条件を適当にえらべば (固定相の化学的処理をも含めて) これら 3 成分の気体の一行程分離の可能性も期待できる。

メタンを空気と共に注入したところ、メタンは窒素と重なって分離しなかった。メタンの純物質のみを注入して保持時間を測定してみたが、窒素のピークにやゝおくれで溶出する。両ピークの位置が近く、窒素がテーリングしているためにメタンのピークと重なってしまうことがわかった。

その他極性が大きく沸点の高いアンモニアガスは完全に不可逆吸着して溶出しない。以上の実験に用いた気体分子の保持容量と分子直径をまとめて第4表に示した。

第4表

気体分子	分子直径* (Å)	保持容量 (ml)
H <sub>2</sub>	2.4	18
O <sub>2</sub>	2.8	50
CO <sub>2</sub>	2.8	—
N <sub>2</sub>	3.0	120
Ar	3.8	34
CH <sub>4</sub>	4.0 **	128
NH <sub>3</sub>	3.8	∞

\* 文献 14) より引用

\*\* 文献 15) より引用

実験条件 ; カラム温度30°C, 固定相; 320°C  
処理 clinoptilolite, キャリヤー流速40ml/min.

Barrer<sup>13)</sup> は永久気体の吸着順位を  $\text{Ar} < \text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{H}_2$  と述べているが、本実験の場合は  $\text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{Ar} < \text{H}_2$  の順になりアルゴンが早く溶出して来る。又今のところ分子直径と保持時間の間には相関性は見出せなかった。

ゼオライト類の吸着分離性そのものは細孔径の分布が完全に均一であることはそれ程重要でなく、ある程度の不均一性はあっても吸着熱の差があれば分離が可能であると考えら

着性が大きい為に保持時間がおくれ、試料注入量によっては二酸化炭素の存在を識別できない。しかし現在のところ酸素、窒素および二酸化炭素をガスクロマトグラフで簡単に分離する方法はなく、例えば中間セル方式により M.S. 5A とシリカゲルの二段カラムを用いる方法、極低温から高温への急激な昇温を行う方法<sup>12)</sup> (固定相に polapack を

れる。M.S. の特異な吸着性にしてもやはり同様に均一細孔によるふるい分けと共にある種の気体に対する特異な吸着熱とが結びついてはじめてすぐれた特性を生みだしているものと思われる。この点高橋もその総説りにのべている様に天然物としての細孔径の不均一性もさることながら、むしろ利用に際して適当な孔径のものを選べない事が大きな欠点と思われる。化学処理によってこの欠点をおぎなっていく事が今後の課題となる。

#### Ⅳ 結 言

天然産のゼオライト “Potassium Clinoptilolite” のいろいろな温度 (110~520°C) で処理したものをガスクロマトグラフィーの固定相に用いて、種々の気体の吸着分離特性を調べたが、合成ゼオライト (M.S. 5A あるいは 13X) と同様に常温で酸素と窒素の分離性を認めた。clinoptilolite は M.S. 5A に比べて H.E.T.P. が高いので、分解能が M.S. 5A の 5 分の 1 程度になるが、分離度はほとんど等しいことがわかった。クロマトグラムの温度依存性から酸素と窒素の吸着熱を求めると窒素は約 4.0 Kcal/mol, 酸素は 2.4 Kcal/mol となり、M.S. 5A の場合とほとんど同一値を得た。吸着分離係数の実験式として、

$$S=0.15 \exp(1.6 \times 10^3/RT)$$

を導いた。両成分の分離には吸着熱が大きく関係しているものと考えられる。

このほかの 2, 3 無極性の永久気体について分離を試みた。窒素の H.E.T.P. が高いため、これらの気体を定量することは困難であるが、窒素、酸素とアルゴンをカラム温度 30°C, 長さ 0.75m のカラムで分離できることを認めた。又二酸化炭素はカラム温度 180°C でテーリングしながらも溶出することを認めた。メタンは常温において窒素のピークとかなり分離されなかった。

終りに実験にご協力をいただいた小野里健二技官および在学中献身的な協力を惜しまなかった西村宏之工学士(現在帝石テルナイト K.K 勤務), 試料を提供してくださったジークライト化学工業 K.K および研究費の一部を載いた山形県当局に感謝申し上げます。

#### 文 献

- 1) 高橋 ; 粘土科学, **2**, 39 (1963)
- 2) R.M. Barrer ; J. Chem. Phys., **47**, 82 (1950)
- 3) 竹崎 ; シマヅラボラトリー, **2**, 1 (1957)
- 4) 湊, 高野 ; 粘土科学, **4**, 12 (1963)
- 5) 鈴木, 高橋 ; 山形大学紀要(工学), **9**, 105 (1966)
- 6) C.G.S. Phillips ; Second Symposium on Gas Chromatography, Amsterdam (May 22, 1958)
- 7) 高木 ; 触媒, 第16輯, **1** (1959)
- 8) 原 ; 化学の領域増刊49号, “ガスクロマトグラフィー第3集” 南江堂 p.53 (1962)
- 9) G.S. Vizard, A. Wynne ; Chem. & Ind. (London), **196**, (1959)
- 10) E.W. Lard, R.C. Horn ; Anal. Chem., **32**, 878 (1960)
- 11) Anon ; Chem. Age (London), **82**, 771 (1959)
- 12) 荒木, 河村 ; 日化第19年会講演予稿集 2W 106 p.393
- 13) R.M. Barrer ; J. Chem. Soc., **1951**, 1267; **1952**, 1561; **1953**, 1466;

- 14) D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas; J. Am. Chem. Soc., **78**, 5963 (1963)
- 15) 佐藤 ; 触媒, **3**, 1 (1961)

## Adsorption Properties of Clinoptilolite (Ⅱ) Gas-Solid Chromatographic Separation of Oxygen, Nitrogen and Argon etc. with Clinoptilolite as Stationary Phase

Fumio SUZUKI and Naomichi TAKAHASHI

Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering

The adsorption properties of clinoptilolite for gas mixture were studied by gas-solid chromatographic method.

The results of the investigation were as follows.

(I) Oxygen and nitrogen were separated with clinoptilolite column at ordinary temperature as same as with the synthetic zeolites, i.e. Molecular Sieve 5A and 13X.

By examination comparing with Linde Molecular Sieve 5A, the results were obtained as follows: (1) As the H.E.T.P. of clinoptilolite column for oxygen and nitrogen were very high, the degree of resolution of two chromatographic peaks was about 1/5 of Molecular Sieve. (2) The degree of separation was almost similar value for Molecular Sieve. (3) The heats of adsorption of oxygen and nitrogen on clinoptilolite measured by the temperature dependence of retention volume were about 2.4 Kcal/mol and 4.0 kcal/mol respectively, and the separation coefficient ( $S$ ) was showed by following experimental equation;

$$S=0.15 \exp (1.6 \times 10^5 / RT)$$

(II) Argon was able to separate from oxygen and nitrogen by clinoptilolite column of 0.75m in length at ordinary temperature, but the quantitative analysis of these gases was difficult because of the high H.E.T.P. for nitrogen.

Methane was scarcely separated from nitrogen at ordinary temperature.

Carbon dioxide eluted above the temperature of 180°C, but the chromatogram was broad and asymmetry (at this temperature oxygen and nitrogen was not separated).

山形大学紀要（工学）第9巻第2号 正誤表

頁	行	誤	正
22	下から6行目	$F = \frac{\pi}{4} GR^4 \theta^3$	$F = \frac{\pi}{4} GR^4 \theta^3$
" 31~41	見出し	(Ⅲ)	式の次に(1)と入れる (Ⅱ)
72	下から7行目	$\nabla^2 \cdot B$	$\nabla^2 B$
73	上から5行目	函 数	関 数
76	上から11行目	$\left(\frac{1}{2}ir_+ - 1\right)$	$\left(\frac{1}{2}ir_+\right)$
"	上から13行目	$r_{\pm} = \tan^{-1}$	$r_{\pm} = \tan^{-1}$
77	上から12行目	$(4 \cdot 21)$	$(4 \cdot 2 \cdot 1)$
"	下から7行目	$e^{-i\theta} j_z$	$e^{-i\theta} j_z$
"	下から5行目	$e^{-i\theta} \theta_{EZ}$	$e^{-i\theta} E_z$
"	下から2行目	$\theta_{j_z}$ 及び $\theta_{EZ}$	$\theta_{j_z}$ 及び $\theta_{E_z}$
"	"	の位相が	の位相が
82	下から1行目	の位相と $x$ との	の位相と $\chi$ との
94	上から9行目	$\xi > \bar{\xi}$	$\xi > \bar{\xi}$
101	第20図	$R_2$	$R_{a2}$
"	下から17行目	$\sqrt{R_a^2 - R_q^2}$	$\sqrt{R_a^2 - K_q^2}$
"	下から16行目	$\sqrt{(R_q + \delta)^2 - R_q^2}$	$\sqrt{(R_q + \delta)^2 - R_q^2}$
"	下から15行目	$R_q$	$R_q$
105	下から12行目	低	位
"	下から5行目	$l \sin x$	$l \sin \alpha$
106	上から5行目	$D_q$	$D_q$
118	第3図 第4図		タテジク Rolling Force Pkg/mm 横ジク H <sub>R</sub> B
130	上から13行目	不鮮明	[B] C <sub>1</sub> の
"	上から14行目	"	磁心 C <sub>1</sub> が点
"	下から2行目	"	$\int_{\frac{\pi+\theta_1}{w}}^{\frac{2\pi}{w}}$
131 153~161	下から13行目 見出し	" 近野:	V <sub>D1</sub> , r <sub>D1</sub> 近野・富川・高野:
153	下から13行目	$\sqrt{\left\{\left(\frac{1}{w_1^2} - \frac{1}{w_2^2}\right) + \right.$	$\sqrt{\left\{\left(\frac{1}{w_1^2} - \frac{1}{w_2^2}\right) + \right.$
155	下から1行目 (注)	$\left. \frac{1}{L_2} \left(\frac{w_1}{w_2}\right) \right\}$	$\frac{1}{L_2} \left(\frac{w_1}{w_2}\right) \Bigg\}^2$
157	上から2行目	らの側定を	らの測定を
167	下から11行目	Sc= の式	(13)
"	下から10行目	Sc= の式	(14)
169	下から1行目	$\frac{w^2 - w_f^{20}}{w^2 - w_f^{2\infty}}$	$\frac{w - w_{f0}}{w^2 - w_{f\infty}^2}$
190	下から5行目	Ou	OV
199	上から2行目	Frectional	Fractional
207	下から8行目	explicitely	explicitly
"	下から1行目	(i, j=0, 1, 2, 3)	(i, j=0, 1, 2, 3)
208	上から10行目	$-\overset{*}{C}{}^{iv\sigma}{}_{\overset{*}{g}}{}^{i\mu}$	$-\overset{*}{C}{}^{iv\sigma}{}_{\overset{*}{g}}{}^{i\mu}$
"	上から17行目	$\overset{*}{G}{}^{ij\mu\nu} = 0$	$\overset{*}{G}{}^{ij\mu\nu} = 0$
"	上から21行目	Discusson	Discussion
211	下から17行目	electrode	electrode
"	下から7行目	Inor der	In order
213~217	見出し	SUGANVMA	SUGANUMA
215	下から1行目	craked	cracked
216	下から14行目	NO <sub>3</sub> -	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>